

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-071258

(43)Date of publication of application : 11.03.2003

(51)Int.Cl.

B01D 69/10
B01D 53/22
C04B 38/00

(21)Application number : 2001-269301

(71)Applicant : TOSHIBA CERAMICS CO LTD

(22)Date of filing : 05.09.2001

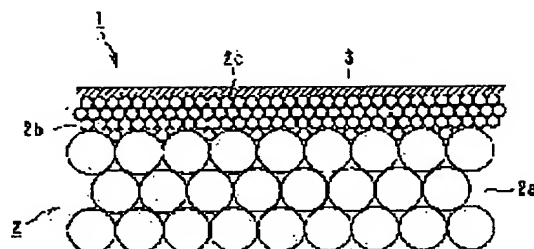
(72)Inventor : IMAIZUMI YUKIFUMI
SUZUKI KENJI
UEMOTO HIDEO

(54) POROUS BASE PLATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous base plate for a gas separation membrane capable of forming a membrane part with no pinhole, or the like, even if a film thickness is thin.

SOLUTION: This porous base plate supports a membrane part used for the gas separation membrane selectively permeating a specific gas from a mixture gas. The porous base plate comprises a porous ceramic or a porous glass. A surface roughness of the porous base plate is Ra and is 1/10 or less of a thickness value of the membrane part.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-71258

(P2003-71258A)

(43) 公開日 平成15年3月11日 (2003.3.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 0 1 D 69/10		B 0 1 D 69/10	4 D 0 0 6
53/22		53/22	4 G 0 1 9
C 0 4 B 38/00	3 0 3	C 0 4 B 38/00	3 0 3 Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2001-269301 (P2001-269301)

(22) 出願日 平成13年9月5日 (2001.9.5)

(71) 出願人 000221122

東芝セラミックス株式会社

東京都新宿区西新宿七丁目5番25号

(72) 発明者 今泉 幸文

神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミッ

クス株式会社開発研究所内

(72) 発明者 鈴木 健司

神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミッ

クス株式会社開発研究所内

(74) 代理人 100078765

弁理士 波多野 久 (外1名)

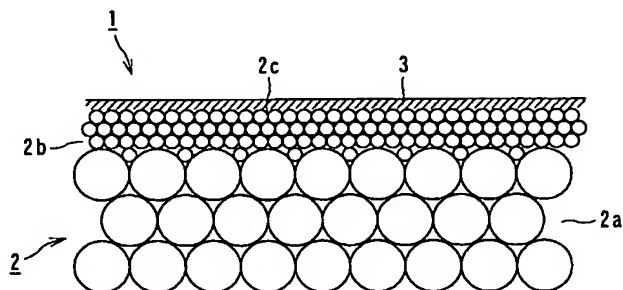
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質基板

(57) 【要約】

【課題】 膜厚が薄くともピンホール等のない膜部が形成できる気体分離膜用の多孔質基板を提供するものである。

【解決手段】 混合ガスから特定のガスを選択的に透過させる気体分離膜に用いられる膜部を支持する多孔質基板であって、この多孔質基板は多孔質セラミックスあるいは多孔質ガラスからなり、その表面粗さが R_a で膜部の厚さの値の $1/10$ 以下であることを特徴とする多孔質基板である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 混合ガスから特定のガスを選択的に透過させる気体分離膜に用いられる膜部を支持する多孔質基板であって、この多孔質基板は多孔質セラミックスあるいは多孔質ガラスからなり、その表面粗さが R_a で前記膜部の厚さの値の $1/10$ 以下であることを特徴とする多孔質基板。

【請求項 2】 上記多孔質基板は、その表面を構成する粒子が球状の均一粒子からなり、その平均粒子径が $0.5 \mu m$ 以下の単一粒子で構成され、かつ、前記表面が研

磨された状態であることを特徴とする請求項 1 に記載の多孔質基板。

【請求項 3】 上記多孔質基板は、数 μm 以下の表面構成粒子の粒間を、その粒間より小さい球状粒子で埋めた複合球状粒子で構成された表面を有することを特徴とする請求項 1 に記載の多孔質基板。

【発明の詳細な説明】

$$Q = A \cdot t^{-1} \cdot \Delta P^{1/2} \cdot \exp(-B/RT) \quad \dots\dots (1)$$

ここで、 A 、 B は定数、 ΔP は圧力差、 T は絶対温度、 R はガス定数である。

【0004】 このように膜厚を薄くすることは、水素透過量を大きくするのに有効であるだけでなく、高価な Pd 材料を減らすことから好ましい。しかしながら、 Pd 等の金属膜を単独で薄くするには、その強度の関係から限界があり、そのためにこれまでに Pd 系金属膜を保持するための次のような様々な多孔質基板が検討されてきた。金属製の多孔質基板で基板材料から Pd 膜への金属拡散を防止するために表面層を酸化させたもの、柱状構造膜を中間層として取り入れたもの（特開平 10-297906 号）、多孔質基板の平均細孔径と水素分離膜の厚みを最適化したもの（特開 2000-317282 号）、複数の水素流通孔を有する金属補強板を重ねた金属多孔質支持体に関するもの（特開平 9-255306 号）等の検討がされたが、いずれも十分な効果が得られなかった。

【0005】 また、シリカやゼオライトからなる CO_2 分離膜についても同様に膜の厚みを薄くすることによって気体の透過量が多くなる。

【0006】 また、水素分離膜や CO_2 分離膜等の気体分離膜は、分離機構が異なっているが、気体の透過量はほとんどその膜厚に依存する。それ故、膜厚をできるだけ薄くすることが望まれており、従来の多孔質基板では、基板となる多孔体の細孔径を制御しているが、その粗さを十分に制御できないため、この基板に表面粗さ

（凹凸）が存在し、膜厚が数 μm 以下ではピンホール等のない膜部を形成することは不可能であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、膜厚が薄くともピンホール等のない膜部が形成できる気体分離膜用の

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は多孔質基板に係わり、特に気体分離膜に用いられる膜部を支持する多孔質基板に関する。

【0002】

【従来の技術】 水素混合ガスから高純度の水素ガスを分離し回収する手段として、水素を選択的に透過させる Pd 系金属膜を使用する方法が既に実用化されている。 Pd 及びその合金膜が示す水素選択透過現象は、水素混合ガス中の水素分子が Pd 膜に吸着されて原子状態になり、さらに、イオン化し膜の反対側に拡散して再結合し、再び水素分子になるために起こるとされている。水素の透過量は次式（1）に示されるように膜厚 t に反比例するため Pd 系膜の膜厚 t が薄くなれば水素の透過量 Q を大きくすることができる。

【0003】

【数 1】

多孔質基板が要望されていた。本発明は上述した事情を考慮してなされたもので、膜厚が薄くともピンホール等のない膜部が形成できる気体分離膜用の多孔質基板を提供することを目的とする。

【0008】 本発明者らは上記課題に鑑み、膜厚と多孔質基板の関係について基板の孔径のみではなく、基板の表面粗さについても鋭意検討し、基板の孔径と表面粗さをコントロールすることで薄くともピンホール等のない無欠陥の膜部ができることを見出した。本発明はかかる知見に基づくものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、本発明の 1 つの態様によれば、混合ガスから特定のガスを選択的に透過させる気体分離膜に用いられる膜部を支持する多孔質基板であって、この多孔質基板は多孔質セラミックスあるいは多孔質ガラスからなり、その表面粗さが R_a で前記膜部の厚さの値の $1/10$ 以下であることを特徴とする多孔質基板が提供される。これにより、気体分離膜の膜部を薄くしてもピンホール等のない気体分離膜を製造できる。

【0010】 好適な一例では、上記多孔質基板は、その表面を構成する粒子が球状の均一粒子からなり、その平均粒子径が $0.5 \mu m$ 以下の単一粒子で構成され、かつ、前記表面が研磨された状態である。また、他の好適な一例では、上記多孔質基板は、数 μm 以下の表面構成粒子の粒間を、その粒間より小さい球状粒子で埋めた複合球状粒子で構成された表面を有する。これにより、表面粗さが R_a で膜部の厚さの値の $1/10$ 以下である多孔質板を製造できる。

【0011】

【発明の実施の形態】 本発明に係わる多孔質基板の一実

施の形態について図面を参照し水素分離膜に用いた例で説明する。

【0012】図1は本発明に係わる多孔質基板を用いた水素分離膜の概念図である。

【0013】図1に示すように、気体分離膜、例えば、水素分離膜1は、本発明に係わる多孔質基板2と、この多孔質基板2の表面2cに形成された膜部、例えば、水素透過性の膜部3とからなっている。

【0014】上記多孔質基板2は、多孔質セラミックスまたは多孔質ガラス、例えば、アルミナからなり、基部層2aと、この基部層2a上に形成された第1層2bからなっている。

【0015】基部層2aは、例えば、#60以下のアルミナ造粒粉を焼成して形成される平均粒径が約 $20\mu\text{m}$ の球状均一アルミナ粒子で形成され、多数に気孔を有し平板状をなしている。

【0016】また、第1層2bは、例えば、平均粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ 以下の球状アルミナで形成され、多数の気孔を有している。この平均粒径が $0.5\mu\text{m}$ を超えると、平坦な表面を得ることができず、表面に薄く蒸着された膜部にはピンホールが生じるため、膜部を薄くすることができない。

【0017】さらに、第1層2bの表面2cは、表面粗さが、 R_a で膜部3の厚さの値の $1/10$ 以下、例えば、約 $0.5\mu\text{m}$ になっている。この厚さの値の $1/10$ を超えると、表面に薄く蒸着された膜部にはピンホールが生じるため、膜部を薄くすることができない。

【0018】上記膜部3は、例えば、厚さが約 $5\mu\text{m}$ のPd膜からなり、第1層2bの表面2cに蒸着されている。

【0019】次に本発明に係わる多孔質基板の製造方法について、図3に示す製造フロー図に従って説明する。

【0020】所定平均粒径の球状アルミナをPVA（ポリビニルアルコール）で造粒し、#60以下の造粒粉を製造する（ST1）。

【0021】この造粒粉を金型プレスで成形し、例えば、平板形状の成形体を製造する（ST2）。

【0022】この成形体を所定の温度、時間、例えば、 1300°C で2時間焼成し、基部層を製造する（ST3）。

【0023】得られた焼成体（基部層）の表面に上記同様の所定平均粒径の球状アルミナを所定重量比含むPVAの分散スラリーを塗布する（ST4）。

【0024】分散スラリーに分散されたアルミナ粒子は、基部層の造粒粉間の凹部に流れ込み、基部層の表面に存在する凹部は全て塞がれる状態になる。

【0025】この分散スラリーが塗布された焼成体を所定の温度、時間、例えば、 1200°C で2時間焼成し、基部層上に第1層を形成する（ST5）。

【0026】第1層の表面に存在するアルミナ粒子は、

ST3の成形体の焼成温度より 100°C ほど低い温度で焼成されているため、結合力が弱い。

【0027】この第1層の表面を研磨布等により研磨する（削り落とす）（ST6）。

【0028】ST5で第1層の表面に焼結されたアルミナ粒子は、その結合力が弱いので、研磨によって表面は平坦に研磨される。

【0029】さらに、研磨後の焼成体を所定の温度、時間、例えば、 1300°C で2時間焼成する（ST7）。

【0030】このような製造工程を経て、表面が球状の均一粒子で形成され表面粗さが R_a で膜部の厚さの値の $1/10$ 以下である多孔質板を製造することができる。

【0031】次に他の実施形態について説明する。

【0032】図2は本発明に係わる他の実施形態の多孔質基板を用いた水素分離膜の概念図である。

【0033】図2に示すように、水素気体分離膜11は、本実施形態の多孔質基板12と、この多孔質基板12の表面12cに形成された水素透過性の膜部13とからなっている。

【0034】上記多孔質基板12は、アルミナからなり、基部層12aと、この基部層12a上に形成された第1層12bと、この第1層12b上に形成された第2層12dとからなっている。

【0035】基部層12aは、上述した実施形態の基部層と同様の構造をなしている。

【0036】第1層12bは、その表面が上述した実施形態のST5で焼成させたと同じ状態（ST6の研磨工程前の状態）にあり、平均粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ 以下の球状アルミナで形成されているが、表面粗さが R_a で膜部13の厚さの値の $1/10$ 以下、例えば、約 $0.5\mu\text{m}$ にはなっていない。

【0037】また、第2層12dは、平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 程度のアルミナ微細粒子からなっており、基部層12aの表面の粒子間の凹部を塞ぐように形成され、表面12cは複合球状粒子で構成されている。この複合球状粒子構成により、表面12dの表面粗さが R_a で膜部13の厚さの値の $1/10$ 以下、例えば、約 $0.5\mu\text{m}$ になっている。

【0038】さらに、本実施形態の多孔質基板の製造方法について、図4に示す製造工程フロー図に従って説明する。

【0039】上述した実施形態の製造方法におけるST1乃至ST5と同様の工程により、基部層上に平均粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ 以下の球状アルミナからなる第1層で形成された焼成体が製造される（ST11～ST15）。

【0040】さらに、この焼成体の第1層の表面に、PVAに平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 程度の微細なアルミナ球状粒子をスラリー分散させたスラリーを、塗布する（ST16）。

【0041】スラリーが塗布された焼成体を所定の温度、

時間、例えば、1000℃で2時間焼成する（ST17）。

【0042】このような製造工程を経て、表面が微細な球状の均一粒子で形成され表面粗さがRaで膜部の厚さの値の1/10以下である多孔質板を製造することができる。

【0043】従って、上述した各実施形態で説明したように、本発明に係わる多孔質板は、表面粗さがRaで膜部の厚さの値の1/10以下であり、これを用いれば、水素気体分離膜の膜部を薄くしてもピンホール等のない水素気体分離膜を製造することができる。

【0044】なお、上述した各実施形態においては、水素分離膜に用いた例で説明したが、本発明に係わる多孔質基板は、CO₂分離膜その他のガス分離膜用として使用できる。

【0045】

【実施例】（実施例） 平均粒子径0.5μmの住友化学社製の球状アルミナ（スミコランダム）をPVAで造粒し、#60以下の造粒粉を得た。この造粒粉を金型プレスで成形し、外径30mm、厚さ3mmの成形体を作製した。この成形体大気中1300℃で2時間焼成し多孔質基板を得た。この多孔質基板の表面は造粒粉より形成されているため、表面には多数の数μmを越える凹凸が存在する。この多孔質基板表面に上記の球状アルミナを10重量%含む（PVA2重量%）分散スラリーを塗布する。分散されたアルミナ粒子は造粒粉間の凹部に流れ込み、多孔質基板表面に存在した凹部は全て塞がれた状態になる。このまま、大気中1200℃で2時間焼成する。多孔質基板表面に存在するアルミナ粒子は基板の焼成温度より100℃ほど低い温度で焼成されているため、結合力が弱い。従って、この表面粒子を研磨布等を用いて削き落とす（研磨する）と、光沢を帯びて表面が非常に整った高平坦な多孔質基板が得られる。この研磨作業後、再度1200℃、あるいは1300℃で再焼成させて多孔質基板を得た。

【0046】上記多孔質基板の表面粗さを原子間力顕微鏡で測定したところRaは0.13μmであった。

【0047】本基板上にPd膜を真空蒸着し、膜厚5μmの水素分離膜を試作したところ、実用膜として十分な

性能を得た。

【0048】（比較例） 平均粒子径0.5μmの住友化学社製の球状アルミナ（スミコランダム）をPVAで造粒し、#60以下の造粒粉を得た。この造粒粉を金型プレスで成形し、外径30mm、厚み3mmの成形体を作製した。この成形体を大気中1300℃で2時間焼成し多孔質基板を得た。上記多孔質基板の平均細孔径を測定したところ0.2μmであった。本基板上にPd膜を真空蒸着し、膜厚5μmの水素分離膜を試作したところ、ピンホールが発生し、実用膜としての性能を得られなかった。

【0049】

【発明の効果】本発明に係わる多孔質基板によれば、膜厚が薄くともピンホール等のない膜部が形成できる気体分離膜用の多孔質基板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる多孔質基板を水素分離膜に用いた実施形態を示す概念図。

【図2】本発明に係わる多孔質基板を水素分離膜に用いた他の実施形態を示す概念図。

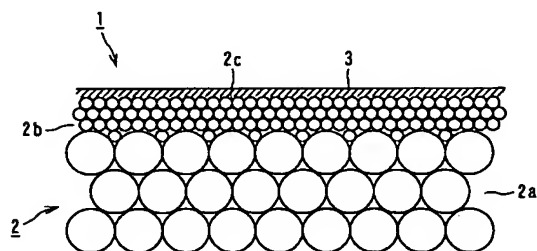
【図3】本発明に係わる多孔質基板の実施形態の製造フロー図。

【図4】本発明に係わる多孔質基板の他の実施形態の製造フロー図。

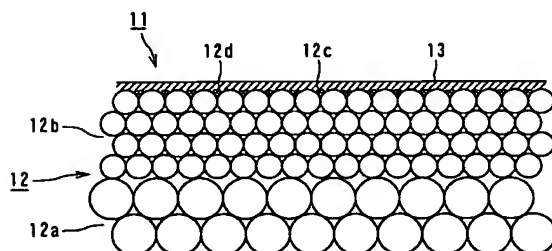
【符号の説明】

- 1 水素気体分離膜
- 2 多孔質基板
- 2a 基部層
- 2b 第1層
- 2c 表面
- 3 水素透過性膜
- 11 水素気体分離膜
- 12 多孔質基板
- 12a 基部層
- 12b 第1層
- 12c 表面
- 12d 第2層
- 13 水素透過性膜

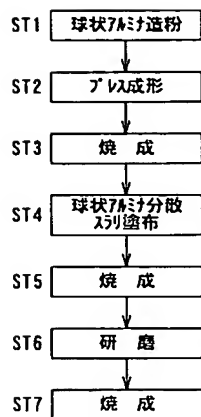
【図1】



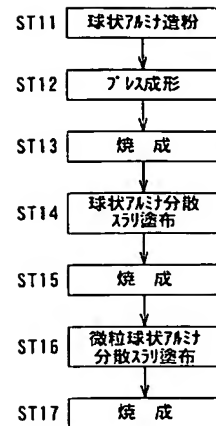
【図2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72) 発明者 上本 英雄
 神奈川県秦野市曾屋30番地 東芝セラミッ
 クス株式会社開発研究所内

Fターム(参考) 4D006 GA41 MA03 MA09 MC02X
 MC03X MC04X NA31 NA39
 NA45 NA46 PA01 PB18 PB66
 4G019 FA11